



## **POLYAMIDE RESIN COMPOSITION FOR AUTOMOTIVE ANTI-FREEZE SYSTEM COMPONENT**

**Publication number:** JP6128480  
**Publication date:** 1994-05-10  
**Inventor:** YAKABE SADAYUKI; NAKAJIMA IKUTOSHI; AKIYOSHI YOSHIHIKO  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
**- international:** **C08K7/14; C08L77/00; C08K7/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00; C08K7/14; C08L23/26; C08L77/00**  
**- European:**  
**Application number:** JP19920279959 19921019  
**Priority number(s):** JP19920279959 19921019

**Report a data error here**

### **Abstract of JP6128480**

**PURPOSE:** To provide a composition retaining the excellent characteristics of glass fiber-reinforced nylon 66, substantially improved in durability to anti-freeze at elevated temperatures. **CONSTITUTION:** The composition comprising (I) 100 pts.wt. of a mixed polyamide resin composed of (A) 90-40wt.% of nylon 66 with a relative viscosity of 3.5-4.5 and (B) 10-60wt.% of nylon 66 with a relative viscosity of 2.5-3.2 and (II) 15-200 pts.wt. of glass fibers.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128480

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup>    | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 L 77/00               | L Q S | 9286-4 J |     |        |
| C 0 8 K 7/14                | K L C | 7242-4 J |     |        |
| // (C 0 8 L 77/00<br>23:26) |       |          |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-279959      | (71)出願人 | 000000033<br>旭化成工業株式会社<br>大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22)出願日  | 平成4年(1992)10月19日 | (72)発明者 | 矢ヶ部 貞行<br>宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内       |
|          |                  | (72)発明者 | 中島 幾敏<br>宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内        |
|          |                  | (72)発明者 | 秋吉 義彦<br>宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内        |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 小松 秀岳 (外2名)                              |

(54)【発明の名称】 自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ガラス繊維強化ナイロン66の優れた特長を損なわず、高温下での不凍液に対する耐久性の著しく改善された自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【構成】 相対粘度3.5～4.5のナイロン66  
(A)90～40重量%と相対粘度2.5～3.2のナイロン66 (B)10～60重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部とガラス繊維15～200重量部とからなることを特長とする自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 相対粘度3.5～4.5のナイロン66 90～40重量%と、(B) 相対粘度2.5～3.2のナイロン66 10～60重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部とガラス繊維15～200重量部とからなることを特徴とする自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 混合ポリアミド樹脂100重量部に対して、末端に酸無水基を有するポリオレフィン系ポリマー0.1～5重量部を配合したことを特徴とする請求項1記載の自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物に関する。更に詳しくは高温状態下での自動車不凍液に対する耐久性に優れた自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車分野において、軽量化、組立て合理化等から、金属部品を樹脂化することが最近目立っている。なかでもガラス繊維強化ナイロン66に代表されるポリアミド樹脂は耐熱性、耐油性、強靱性に優れた特徴を有し、ラジエータータンク、ウォーターバルブ等の不凍液と接触する自動車部品の素材として注目され、相当の使用実績がある。しかしながら、従来のガラス繊維強化ナイロン66は、高温雰囲気下での不凍液との長時間接触後、強度が低下してしまう欠点があり、厳しい信頼性の要求される最適な自動車部品材料とは必ずしも言えなかった。この欠点を改善するために、ガラス繊維強化ナイロン66のガラス繊維濃度を高めて、初期の機械的物性を向上させることにより、不凍液に対する劣化寿命を延長させようとの試みがなされているが、この技術ではガラス繊維増量に伴う部品重量の増大をきたし自動車軽量化の動きに逆行するばかりでなく、樹脂部品の外観も悪くなるため後加工工程が増えると言った問題が新たに生じる欠点があり、必ずしも満足すべき材料ではなかった。又、耐不凍液性に優れた不凍液系統部品用材料を得ることを目的としてナイロン66に変性ポリプロピレンを配合し、これをガラス繊維で強化したポリアミド樹脂組成物が提案されているが、確かに不凍液に対する耐久性改善には効果が認められるものの、耐熱性低下、特に熱時剛性低下が大きく、自動車エンジンルーム内に搭載される不凍液系統部品用材料としては必ずしも満足のいく材料ではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題はガラス繊維強化ナイロン66の優れた特徴を損わずに、高温下での不凍液に対する耐久性の著しく改善された自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等はガラス繊維強化ナイロン66で、高温下における不凍液に対する耐久性の著しく改善されたポリアミド樹脂組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、粘度の異なる二種のナイロン66を特定量配合した混合ポリアミド樹脂をガラス繊維で強化したポリアミド樹脂組成物が、驚くべきことに、不凍液に対する耐久性改善に大きな効果を発揮すること、この効果がガラス繊維で強化した時、著しく発現すると言う新たな知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち、本発明は(A)相対粘度3.5～4.5のナイロン66 90～40重量%と(B)相対粘度2.5～3.2のナイロン66 10～60重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部とガラス繊維15～200重量部とからなることを特徴とする自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0006】本発明の自動車不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物は、2種類の相対粘度の異なるナイロン66樹脂混合物にガラス繊維を配合したものであるが、本発明で用いるナイロン66の種別はJIS K-6810に基づいて測定した硫酸相対粘度によって行うことができる。

【0007】本発明の(A)成分のナイロン66は相対粘度が3.5～4.5の高分子量ナイロン66であり、通常押出成形用として用いられるタイプのものである。

【0008】本発明の(B)成分のナイロン66は相対粘度が2.5～3.2の通常射出成形用途に用いられるタイプのものである。ナイロン66(A)及び(B)ともナイロン66の本来有する諸特性を損なわない範囲において、他のポリアミドとの共重合体であってもよい。

【0009】本発明において(A)成分のナイロン66の相対粘度を3.5～4.5と限定した理由は、3.5未満では(A)成分のナイロン66の配合による耐不凍液性の改善効果がみられず、又、4.5を越えるとガラス繊維配合時の溶融粘度が著しく高くなり、押出加工性が損われるばかりでなく、最終的に得られるポリアミド樹脂組成物の成形流動性が悪化し成形品外観が悪化するからである。

【0010】本発明において(B)成分のナイロン66の相対粘度を2.5～3.2と限定した理由は、この相対粘度範囲外では(B)成分の配合効果が認められないからである。

【0011】本発明の上記(A)成分及び(B)成分からなる混合ポリアミド樹脂中の(A)、(B)成分の配合割合は(A)成分90～40重量%、好ましくは80～60重量%、(B)成分10～60重量%、好ましくは20～40重量%である。混合ポリアミド樹脂中での(B)成分のポリアミドの配合割合が60重量%を越えると耐不凍液性改善効果が認められず、また10重量%

以下では得られた樹脂組成物の成形加工性が悪くなる。

【0012】さらに本発明の混合ポリアミド樹脂に、末端に酸無水基を有するポリオレフィン系ポリマーを少量配合することにより、さらに耐不凍液性を改善できる。

【0013】末端に酸無水基を有するポリオレフィン系ポリマーは、WO89-081210号公開公報にて提案されたポリマーであり、数平均分子量が500～50,000である。該ポリマーは主鎖がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリペンテン、ポリヘキセン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-1,6-ヘキサジエン共重合体、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボネン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体の水素添加物、1,2-ポリブタジエンの水素添加物、1,4-ポリブタジエンの水素添加物などのオレフィン系ポリマーであって、末端に酸無水基を含有する分子単位が結合したポリマーである。最も好適な末端に酸無水基を有するポリオレフィン系ポリマーの例としては、両末端に水酸基を有する水添ポリブタジエンと無水トリメリット酸クロライドとの反応生成物である末端トリメリット酸無水物変性水素化ポリブタジエンを挙げることができる。末端に酸無水基を有するポリオレフィン系ポリマーの配合量は(A)及び(B)からなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1～5重量部である。0.1重量部末端であると、耐不凍液性の改善効果がみられないからであり、5重量部を越えて使用してもその効果は増大せず、かえって機械的な強度を低下させ好ましくない。

【0014】本発明に使用されるガラス繊維は、通常ポリアミド樹脂に用いられる表面処理剤で処理されたものであり、ガラス繊維の形状には特に制限はない。配合する段階では長繊維タイプから短繊維タイプのものまで任意の形状のものが使用可能であるが繊維径は6～20μm、特に好ましい繊維径は6～13μmである。

【0015】ガラス繊維の配合割合は、用途によって任意に選べるが、混合ポリアミド樹脂100重量部に対して15～200重量部、好ましくは25～100重量部である。ガラス繊維の配合量が15重量部より少ないときは機械的性質の十分な改善効果が得られないばかりか、粘度の異なるナイロン66を使用時の耐不凍液性の改善も認められない。またガラス繊維の配合量が200重量部を越える場合には、組成物の熔融時流動性が低下し、押出し、射出成形性が著しく悪くなる。

【0016】本発明の組成物は通常ナイロン66(A)、(B)及びガラス繊維をドライブレンドした後、常用の単軸又は二軸押出機のような押出機で熔融ブレンドすることによって得られる。

【0017】本発明で言う不凍液系統部品とは、エチレングリコールを主成分とする不凍液と接触する部品であり、例えばラジエータータンク、ウォーターポンプハウジング、ウォーターポンプインペラ、ウォーターバル

ブ、ラジエーターパイプ、ヒータータンク等の自動車アンダーフード部品が挙げられる。

【0018】以上本発明の不凍液系統部品用ポリアミド樹脂組成物について詳述したが、本発明の目的を損わない範囲において、これら組成物にさらに他の樹脂ポリマー、無機充填剤、着色剤、酸化劣化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、難燃剤などを目的に応じて添加することができる。

【0019】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれに限定されるものでない。

【0020】用いた原料とその略称及び試験方法は次の通りである。

【0021】(1) 原料

① Ny66(A)：硫酸相対粘度(JIS K6810 98% $H_2SO_4$ )4.2のナイロン66

② Ny66(B)：硫酸相対粘度(JIS K6810 98% $H_2SO_4$ )2.8のナイロン66

③ GF：ガラス繊維、旭ファイバーグラス(株)製CS03JA FT-2A

④ THPB：参考例1にて得られた末端トリメリット酸無水物変性水添ポリブタジエン

(2) 試験方法

① 引張試験：ASTM D 638

② 曲げ試験：ASTM D 790

③ アイゾット衝撃試験：ASTM D 256

④ 耐不凍液性試験：エチレングリコールが主成分である不凍液(トヨタ純正Long Life Coolant)の50容量%水溶液を130℃に加熱し、試験片を所定時間浸漬した後、引張試験を実施した。

【0022】参考例1(THPBの合成)

両末端に水酸基を有する水素添加ポリブタジエン{NISO-PB, GI-3000、日本曹達(株)製}300g、ピリジン15.8gを酢酸エチルエステルに溶解する。この混合液を氷冷した後、乾燥窒素雰囲気下、無水トリメリット酸クロライド42.1gを酢酸エチルエステル200mlに溶解した溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後室温まで昇温し、さらに8時間攪拌した。沈殿してくる不溶物を濾別し、濾液をロータリーエバポレータにて濃縮した。残渣をクロロホルム500mlに溶解し、不溶物を濾別後、濾液をシリカゲルカラムに通し精製を行った。溶媒をロータリーエバポレータにて留去すると、295gの微黄色粘調な液状ポリマーが得られた。

【0023】赤外吸収スペクトルにより、末端に無水トリメリット酸基が結合していることを確認した。

【0024】末端基定量から求めた数平均分子量は4,860であった。

【0025】実施例1～4、比較例1

Ny66(A)、Ny66(B)、GF及びTHPBを

表1に示す組成にて、2軸押出機（池貝鉄工（株）製P  
CM45）を用いて、290℃で熔融混合して、冷却し  
てペレットを得た。得られたペレットを射出成形機を用  
いて、290℃の温度で物性測定用試験片に成形し、諸＊

＊物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

|                       |                                      | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 比較例1  |
|-----------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組成<br>(重量部)           | Ny66(A)                              | 80    | 60    | 60    | 60    |       |
|                       | Ny66(B)                              | 20    | 40    | 40    | 40    | 100   |
|                       | GF                                   | 33    | 33    | 33    | 33    | 33    |
|                       | THPB                                 | —     | —     | 1     | 2     | —     |
| 物<br>性                | 引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )            | 1780  | 1820  | 1790  | 1680  | 1670  |
|                       | 曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )            | 2580  | 2630  | 2600  | 2580  | 2460  |
|                       | 曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )           | 77100 | 75800 | 73800 | 73400 | 73700 |
|                       | アイゾット耐度(kg/cm <sup>2</sup> )         | 8.0   | 8.2   | 7.9   | 7.7   | 7.6   |
| 耐<br>不<br>凍<br>液<br>性 | 浸漬後引<br>張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 20時間  | 950   | 970   | 1050  | 1030  |
|                       |                                      | 50時間  | 920   | 930   | 970   | 940   |
|                       |                                      | 100時間 | 830   | 840   | 890   | 850   |

【0027】

【発明の効果】本発明の自動車不凍液系統部品用ポリア  
ミド樹脂組成物を成形して得られる成形品は、高温下で  
の自動車不凍液に対する耐久性に優れているため、厳し  
い信頼性が要求されるラジエータータンク、ウォーター

ポンプハウジング、ウォーターポンプインペラ、ウォー  
ターバルブ、ラジエーターパイプ、ヒータータンク等の  
高温不凍液と接する自動車部品材料として最適な材料で  
ある。